Über die

Hexahydro-p-Benzylamincarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

CARL LADISCH

aus Arnswalde N. M.

München

Druck von L. Wildenauer Nachf., Türkenstrasse 54.

1899.

Über die

Hexahydro-p-Benzylamincarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

CARL LADISCH

aus Arnswalde N. M.

ACAD.
LUD.BAT.
BIBL.

München

Druck von L. Wildenauer Nachf., Türkenstrasse 54

1899.

Meiner Frau gewidmet.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. A. Einhorn, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Hexahydro aromatische Kohlenwasserstoffe kommen in grosser Menge im kaukasischen Petroleum vor. Beilstein und Kurbatow fanden darin im Jahre 1880 Hexahydrobenzol, Hexahydrotoluol und Hexahydroisoxylol[1]), und Markownikoff 1887 die Hexahydrobenzoesäure, eine Beobachtung, welche durch Aschan im Jahre 1890 bestätigt wurde.[2])

Markownikoff, welcher sich eingehend mit den im kaukasischen Petroleum vorkommenden Kohlenwasserstoffen beschäftigt hat, versuchte dieselben daraus in grösseren Mengen zu isoliren, und rein darzustellen. Die Reindarstellung ist von der grössten Wichtigkeit, da die hydrirten Kohlenwasserstoffe die Stammsubstanzen vieler cyclischer Verbindungen sind und auch leicht in zweibasische Säuren der Paraffinreihe, welche sonst schwer zugänglich sind, umgewandelt werden können. So erhielt Markownikoff z. B. durch Oxydation von Hexanaphten mit Salpetersäure Adipinsäure.[3])

Hexahydrirte Kohlenwasserstoffe sind — allerdings in schlechter Ausbeute — auch synthetisch dargestellt worden, trotzdem sind diese Sythesen doch von grosser Bedeutung, weil sie nämlich zu unzweifelhaft reinen Producten von bestimmter Constitution führen, welche als Vergleichsobjekte der natürlichen Produkte dienen können. Das kaukasische Petroleum wird in Zukunft die Hauptquelle sein, aus der man in unerschöpflicher Menge das Ausgangsmaterial hernimmt, welches man bei den Arbeiten auf dem Gebiete der hydrirten Kohlenwasserstoffe gebraucht.

Markownikoff schlägt vor, die Muttersubstanz der hydrirten Benzole, das Hexahydrobenzol einfach Naphten zu nennen, es würden dadurch die Homologen, wie es beim Benzol geschieht, kürzere Benennungen erhalten, z. B. Methylnaphten, Dimethylnaphten etc.[4])

[1]) Ber. 13. 1818.
[2]) Ber. 23. 869.
[3]) Ann. der Chemie 301. 201.
[4]) Ann. der Chemie 302. 1.

Derselbe russische Forscher isolirte grössere Mengen von Hexanaphten und dessen Homologen aus den niedrig siedenden Antheilen des kaukasischen Petroleums durch Schütteln mit Schwefelsäure verschiedener Concentration. Durch Behandeln mit Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure entfernte er dabei zunächst die weniger hydrirten Kohlenwasserstoffe, die hierdurch teils polimerisirt und dadurch harzig, teils oxydirt oder in Sulfosäuren umgewandelt werden und dann mit Wasser leicht fortgeschafft werden können. Das Gemisch der so behandelten hexahydrirten Kohlenwasserstoffe trennte er schliesslich durch fractionirte Destillation.[1])

Aus den hydrirten Kohlenwasserstoffen stellte Markownikoff durch Chlorirung im zerstreuten Sonnenlicht mit feuchtem Chlor, die Chlorderivate dar, aus welchen er durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130—140° die Jodide erhielt.

Bei der Einwirkung von Brom und Aluminium auf die Naphtene entstanden die Perbromide der aromatischen Kohlenwasserstoffe, so aus Heptanaphten das Pentabromtoluol:

$$C^6H^{14}.\ CH^3 + 16\,Br = C^6Br^5.\ CH^3 + 11\,HBr.$$

Auch konnte Markownikoff nachweisen, dass bei der Bromirung Isomerisation eintritt, aus den drei isomern Dimethylnaphtenen entsteht z. B. dasselbe Tetrabrom-p-xylol. Das einfache Naphten C^6H^{12} geht in Derivate des Methylpentans über

$$\begin{matrix} CBr^2 & -CBr^2 \\ CHBr & -CBr^2 \end{matrix} \Big\rangle CBrCH^3$$

und

$$\begin{matrix} CH^2 & -CBr^2 \\ CBr^2 & -CBr^2 \end{matrix} \Big\rangle CBrCH^3$$

Ebenso gelang Markownikoff die Nitrirung und Amidirung der Naphtene, auch die Alkohole, die Naphtenole, stellte er dar.

---

[1]) Anmerkung: Bruhn glaubt, dass im kaukasischen Erdöl kein Hexahydrobenzol und dessen Abkömmlinge, sondern ausschliesslich Penthamethylenderivate, welche darin auch nachgewiesen sind, vorkommen und begründet dies unter anderem damit, dass der Penthamethylenring nach der Baeyer'schen Spannungstheorie fester ist, als der drei-, vier- und sechsgliedrige Methylenring. Den Übergang der Naphtene in Benzolabkömmlinge erklärt er durch Sprengung des Fünfringes und Schliessung des Sechsringes, veranlasst durch Dehydrogenisation. Er stützt seine Annahme auf die Anomalien der von Markownikoff construirten Curve, in der dieser die Siedepunkte und die specifischen Gewichte der aus dem Erdöl rein dargestellten Körper zusammengestellt hat.

Während so erst in der letzten Zeit eine grössere Anzahl von hydrirten Kohlenwasserstoffen in den natürlichen Produkten aufgefunden und die Reindarstellung im grösserem Maass daraus gelungen ist, sind die Versuche, auf synthetischem Wege zu denselben zu gelangen, schon in früherer Zeit gemacht worden.

Die synthetische Darstellung des Hexahydrobenzols wurde im Jahre 1873 von Wreden versucht[1]). Er erhitzte Phenol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und erhielt dadurch einen Körper von der Zusammensetzung C^6H^{12}. Berthelot hatte im Jahre 1867 gezeigt, dass durch Reduction von Benzol mit rauchender Jodwasserstoffsäure Hexan entsteht.

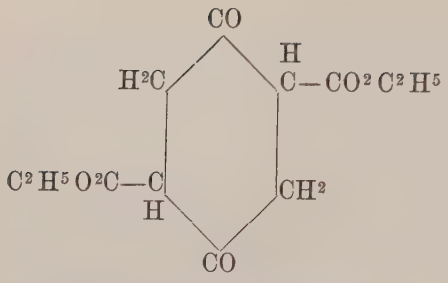
Baeyer versuchte 1870 die Reduction des Benzols mit Jodphosphonium.[2]) Dieser Versuch schlug fehl, dagegen gelang es ihm auf diese Weise das Toluol, ein Gemenge von Xylol und Isoxylol, welches man damals noch für einheitlich hielt, das Mesithylen, das Naphtalin und das Terpentinöl zu reduciren. Baeyer nahm damals an, dass die Wasserstoffaufnahme an die Gegenwart der Methylgruppe am Benzolkern gebunden sei. Benzol nahm kein, Toluol zwei, Xylol vier und Mesithylen sechs Wasserstoffatome auf.

Berthelot erhielt im Jahre 1887 aus Benzol, indem er es wie Wreden das Phenol mit rauchender Jodwasserstoffsäure 40 Stunden auf 270° erhitzte, einen Körper, welcher der Formel C^6H^{12} entsprach. Markownikoff und Spadi fanden denselben Körper im kaukasischen Petroleum, dessen Dampfdichte führte ebenfalls zur Formel C^6H^{12}.[3]) Sie glaubten das Hexahydrobenzol gefunden zu haben, überzeugten sich aber bald, dass das Produkt eine Mischung war, welche noch grosse Mengen Benzol enthielt.

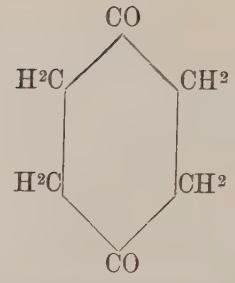
Das Hexahydrobenzol erhielt Baeyer zuerst rein im Jahre 1894 aus dem Succinylobersteinsäureester. Durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure stellte er aus dem Ester mittelst verdünnter Schwefelsäure zunächst das Diketohexamethylen dar. Dieses wurde mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure zu Chinit reduzirt, welches sich mit Jodwasserstoff in das Monojodhydrin überführen lässt, das bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig Oxyhexamethylen liefert. Letztes geht mit Jodwasserstoff in Monojodhexamethylen über, das bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Hexahydrobenzol übergeführt werden kann.[4])

---

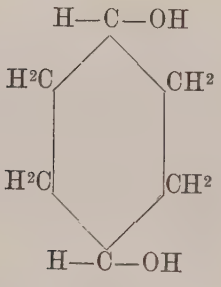
[1]) Ann. d. Chemie 187. 153.
[2]) Ann. „ „ 155. 266.
[3]) Ann. „ „ 302. 3.
[4]) Ann. „ „ 278. 111.



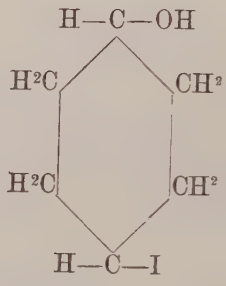
Succinylobernsteinsäureaethylester



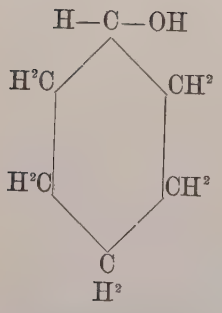
Diketohexamethylen



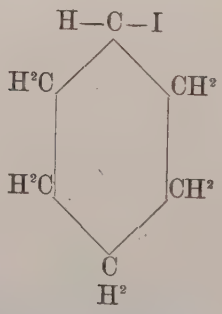
Chinit



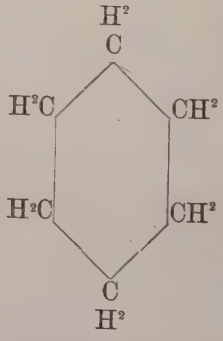
Monojodhydrin d. Chinits



Oxyhexamethylen.



Monojodhexamethylen.



Hexahydrobenzol.

Kurze Zeit nach Baeyer erhielt Perkin jun.[1]) ebenfalls reines Hexahydrobenzol durch Ringschluss aus dem $\alpha\omega$ Dibromhexan. Er brachte Trimethylenchlorobromid mit Natriumaethylat zusammen, wobei der Chloropropylaethylaether entsteht, aus welchem er mit Natrium den Hexanglycoldiaethylaether darstellte. Dieser gibt mit rauchender

[1]) Ber. 27. 216.

Bromwasserstoffsäure das $\alpha\omega$ Dibromhexan, aus welchem er durch Destillation mit Natrium in Xylollösung das Hexahydrobenzol erhielt.

$$Cl\,CH^2\,CH^2\,CH^2\,Br + Na\,OC^2H^5 =$$

Trimethylenchlorobromid.

$$Cl\,(CH^2)^3\,OC^2H^5 + Na\,Br =$$

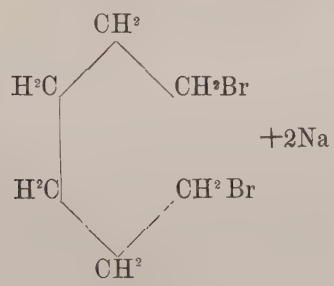
Chlorpropylaethylaether

$$\begin{matrix} C^2H^5\,O\,(CH^2)^3\,Cl \\ C^2H^5\,O\,(CH^2)^3\,Cl \end{matrix} + 2\,Na = C^2H^5\,O\,(CH^2)^6\,O\,C^2H^5 + 2\,Na\,Cl$$

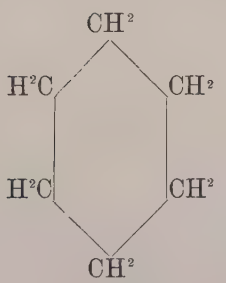
Hexanglycoldiaethylaether

$$C^2H^5\,O\,(CH^2)^6\,OC^2H^5 + 2\,H\,Br = Br\,(CH^2)^6\,Br.$$

$\alpha\omega$ Dibromhexan.



$\alpha\omega$ Dibromhexan.



Hexahydrobenzol.

Die Körper, welche durch Reduction von Benzol mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhalten worden sind und bisher als Hexahydrobenzol angesprochen wurden, sind wie Zelinsky[1]), und Markownikoff und Spadi[2]) neuerdings nachgewiesen haben, merkwürdiger Weise Methylpentamethylen.

[1]) Ber. 30. 387.
[2]) Ber. 30. 1213.

Während erst in den siebziger Jahren die synthetische Darstellung von perhydrirten Benzol versucht wurde, ist die Hydrirung der Carbonsäure des Benzols schon früher gelungen.

Im Jahre 1861 erwähnte Kolbe[1]), dass man die Benzoesäure mit Natriumamalgam zu einer öligen Säure reduciren könne. Diesen Versuch nahm im Jahre 1864 Hermann auf, und erhielt die ölige Benzoleinsäure von der empirischen Formel $C^7H^{10}O^2$ also einen Körper, der vier Wasserstoffatome mehr als die Benzoesäure enthält.[2]) Aschan, welcher die von ihm aus dem kaukasischen Petroleum isolirte Hexahydrobenzoesäure mit einer synthetisch dargestellten vergleichen wollte, verbesserte diese von Hermann angewandte Methode, indem er bei der Reduction der Benzoesäure mittelst Natriumamalgam, das entstehende Alkalie durch Einleiten von Kohlensäure abstumpfte. Er erhielt so eine bessere Ausbeute von Tetrahydrobenzoesäure. Letztere verwandelte er in das Dibromid, welches durch Reduction in alkalischer Lösung in die Hexahydrobenzoesäure umgewandelt werden konnte.[3])

Im Jahre 1892 reducirte Markownikoff die Benzoesäure in amylalkoholischer Lösung mit Natrium[4]), wobei die Säure sofort sechs Atome Wasserstoff aufnahm. In der Folge hat Markownikoff diese Reaction auch auf andere Carbonsäuren übertragen, mit Serrof auf die Ortho, mit Hagemann auf die Meta und mit Serebrjakoff auf die Paratoluylsäure.[5]) Die hierbei beobachtete Cis- und Transisomerie war schon früher von Baeyer bei seinen Arbeiten über die hydrirten Phtalsäuren festgestellt worden. Ich gehe hier nicht weiter auf diese interessanten Untersuchungen ein, da sich meine Arbeit nur mit den perhydrirten Monocarbonsäuren beschäftigt.

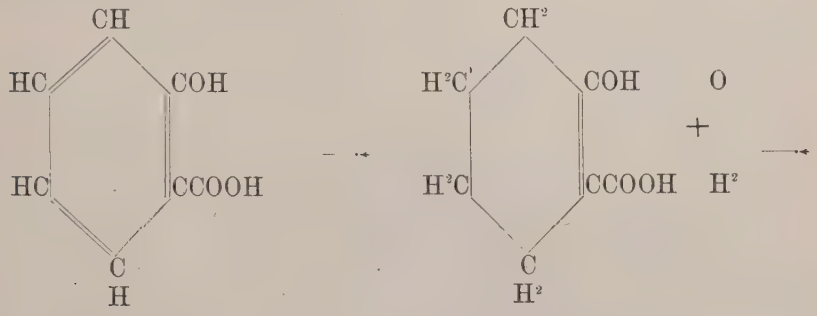
Oxy- und Amidobenzoesäuren hat Einhorn in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern mit Natrium in amylalkoholischer Lösung perhydrirt und z. B. mit Coblitz die Hexahydro.m.Oxybenzoesäure mit Meyenberg die Hexahydroanthranilsäure[6]), die Hexahydro.p.Amidobenzoesäure und die Hexahydro.p.Dimethylamidobenzoesäure dargestellt.

Aromatische Orthooxysäuren lassen sich mit Natrium und Amylalkohol nicht hexahydriren, sondern sie werden nach den Unter-

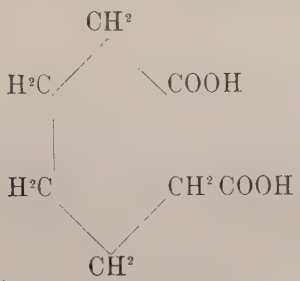
---

[1]) Ann. d. Chemie 118. 120.
[2]) Ann. d. Chemie 132. 75.
[3]) Ber. 24. 1865.
[4]) Ber. 25. 3356.
[5]) Journal f. pract. Chemie 49. 65.
[6]) Ber. 27. 2470.

suchungen Einhorns und seiner Mitarbeiter bei dem Prozess aufgespalten und in Säuren der Pimelinsäurereihe übergeführt; so liefert z. B. Salicylsäure Pimelinsäure.[1])

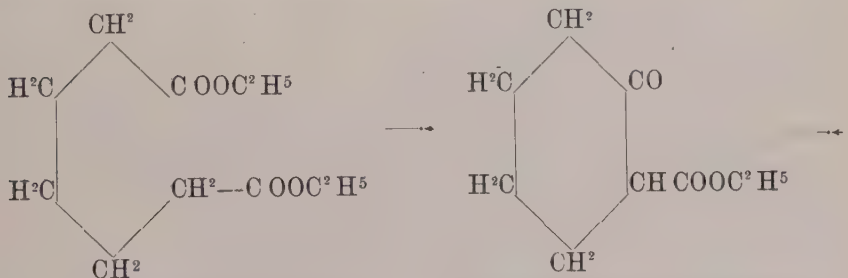


Salicylsäure — Tetrahydrosalicylsäure



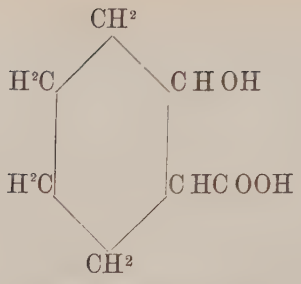
norm. Pimelinsäure.

Nach Dieckmann sind die Ester der Pimelinsäure befähigt durch Condensation mit Natrium in Ketohexamethylencarbonsäureester überzugehen, welche sich mit Natriumamalgam in die hexahydrirten Orthooxycarbonsäuren überführen lassen.[2])



norm. Pimelinsäureaethylester — β Ketohexamethylencarbonsäureaethylester

[1]) Ann. d. Chemie 286. 262.
[2]) Ber. 27. 2475 und Habilitationschrift München.



Hexahydrosalicylsäure.

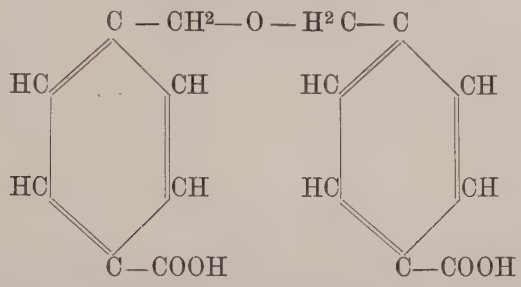
Friedlaender und Moszyc haben versucht[1]) die Dimethyl.p.Benzylamincarbonsäure mittelst Natriumamalgam zu hydriren. Hierbei wurde als Reactionsproduct aber Dimethylamin und p. Toluylsäure erhalten. Diese auffallende Spaltung in die Componenten glaubten sie dem Einfluss, den die Carboxylgruppe ausübt zuschreiben zu sollen. Es ist interessant, dass es Einhorn und Brantl mit dem viel energischeren Reductionsmittel Natrium und Amylalkohol gelungen ist, das Ziel zu erreichen.[2]) Sie erhielten aus der o.Diaethylbenzylamincarbonsäure die Cis- und Transhexahydroverbindungen, daneben allerdings auch noch die stickstofffreien Säuren, die Orthooxymethylbenzoesäure, die Hexahydro.o.toluylsäure und die Hexahydrophtalsäure.

Es spaltete sich also auch bei diesem Prozess etwas Diaethylamin ab, was aber nur auf die Orthostellung der Diaethylamidomethylgruppe zur Carboxylgruppe zurückzuführen ist, denn Einhorn und Papastavros kannten die p. Diaethylbenzylamincarbonsäure auf dieselbe Weise reduciren, ohne dass sich Diaethylamin abspaltete. Hieraus und aus der Thatsache, dass es nicht gelungen ist Benzol, Phenol, Anilin oder Benzylamin alkalisch zu reduciren, wohl aber ihre Carbonsäuren kann man im Gegensatz zu Friedlaender und Moszyc den Schluss ziehen, dass die Anwesenheit des Carboxyls wesentlich für das Gelingen dieser Reductionen ist. Die Carboxylgruppe muss aber wie Pfeiffer nachwies[4]) direkt mit dem Benzolkern verbunden sein, denn bei dem Versuch die Phenylamidoessigsäure mit Natrium und Amylalkohol zu hydriren, fand überhaupt keine Reduction statt, sondern es wurde die Phenyl.n.amylamidoessigsäure

$$C^6H^5CH\begin{cases}NHC^5H^{11}\\COOH\end{cases}$$ gebildet.

[1]) Ber. 28. 1140.
[2]) Dissertation München 1896.
[3]) Privatmitteilung München 1898.
[4]) Dissertation München 1898.

Da unsubstituirte Benzylamincarbonsäuren bisher noch nicht dem Reductionsprozess unterworfen worden sind und die dabei zu erwartenden Reactionsproducte nach mancher Richtung Interesse zu bieten versprachen, habe ich versucht die p.Benzylamincarbonsäure zu reduciren, und hoffte von der hexahydrirten Verbindung durch Behandeln mit Natriumnitrit zur hydrirten Oxymethylbenzoesäure zu gelangen. Ein Versuch, die p. Oxymethylbenzoesäure direct mit Natrium in amylalkoholischer Lösung zu reduciren, schlug fehl, weil bei der hohen Temperatur durch Wasserabspaltung Anhydrisirung eintritt und sich die p. Dicarbonsäure des Benzylaethers bildet.

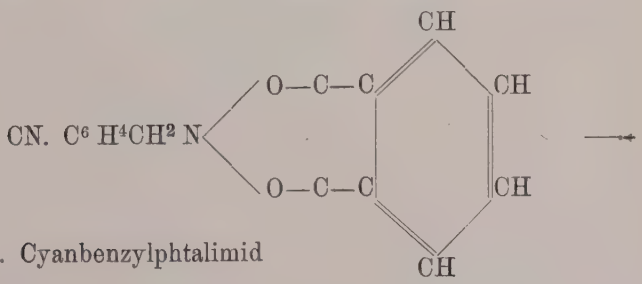


Das mir bei meinen Versuchen als Ausgangsmaterial dienende salzsaure Salz der p. Benzylamincarbonsäure stellte ich mit einigen kleinen Abänderungen nach dem von Günther beschriebenen Verfahren dar,[1]) indem ich p.Tolunitril in p.Cyanbenzylchlorid überführte und dieses mit Phtalimidkalium, in p.Cyanbenzylphtalimid verwandelte, welches beim Kochen mit Natronlauge in die Carboxybenzylphtalaminsäure übergeht, die beim Erhitzen mit cc. Salzsäure im Rohr in Phtalsäure und p.Benzylamincarbonsäure gespalten wird.

Letztere Operation hätte ich gern umgangen, da sie in Folge häufigen Platzens der Einschmelzrohre zu grossen Materialverlusten führte.

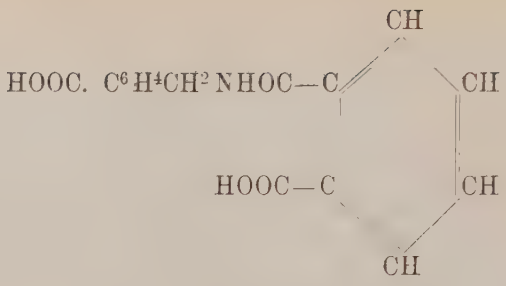
CN. C^6H^4. CH^3 ⟶ CN. C^6H^4 CH^2 Cl ⟶

p. Tolunitril p. Cyanbenzylchlorid



p. Cyanbenzylphtalimid

[1]) Ber. 23. 1058.

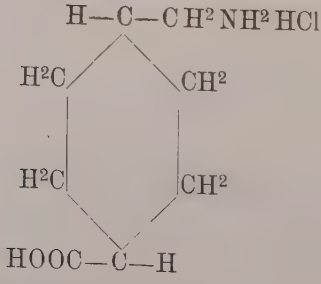


p. Carboxybenzylphtalaminsäure.

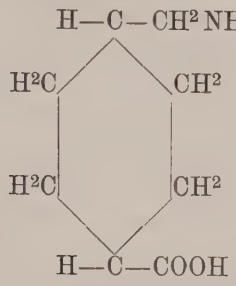
HOOC. C^6H^4. CH^2. NH^2. HCl

Salzsaures Salz der p.Benzylamincarbonsäure.

Die Reduction, welche sich mit der freien p. Benzylamincarbonsäure und ihrem salzsaurem Salz gleich gut ausführen lässt, obgleich beide in Amylalkohol unlöslich sind, wurde in amylalkoholischer Lösung mit Natrium ausgeführt, die Reactionsmasse dann in Wasser gegossen und die wässerige Lösung vom Amylalkohol getrennt. Letzteren schüttelt man mit etwas verdünnter Salzsäure aus und giebt die saure Lösung zur alkalischen Flüssigkeit, wobei man dafür sorgt, dass die alkalische Reaction erhalten bleibt. Man konnte unbedenklich beide Auszüge so vereinigen, da in beiden dieselben Reductionsproducte enthalten sind. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach Amylalkohol verschwunden war, mit Salzsäure angesäuert, ausgeaethert, wobei die Fettsäuren, welche sich immer bei dem Prozess aus dem Amylalkohol bilden, entfernt werden. Schliesslich dunstet man die saure Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, und erhält einen Rückstand, der zur Trennung vom Chlornatrium mit kochendem Alkohol extrahirt wird, welcher die rohen salzsauren Salze der hydrirten p. Benzylamincarbonsäuren aufnimmt, die nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als weiche Masse zurückbleiben. Dieselbe ist theilweise in kaltem Methylalkohol leicht löslich. Der schwer lösliche Rückstand lässt sich aus kochendem Methylalkohol umkrystallisiren und besteht aus dem salzsauren Salz der Verbindung, die ich Transhexahydrobenzylamincarbonsäure nenne.



Der in kaltem Methylalkohol gelöste Antheil der salzsauren Salze wird mit wenig Wasser versetzt, der Methylalkohol auf dem Wasserbad verdunstet, und mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd einige Stunden erwärmt, um eventuell gebildete Ester zu verseifen. Nachdem vom Chlorsilber und Silberoxyd abfiltrirt ist, fällt man das gelöste Silber mit Salzsäure aus, und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade, wobei das salzsaure Salz, der von mir Cis-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure genannten Säure zurückbleibt.

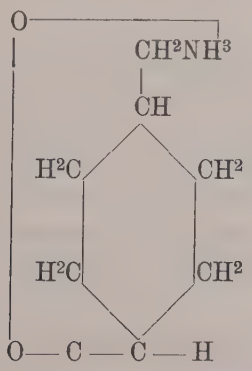


Cis Salz.

Die salzsauren Salze der Trans- und Cis-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure haben keine festen Schmelzpunkte. Beim Erhitzen bräunen sie sich zunächst, dann werden sie schwarz und schliesslich schmelzen sie unter Zersetzung. Dagegen zeigen die Platindoppelsalze beider Verbindungen scharfe Zersetzungspunkte und konnte ich hierdurch die salzsauren Salze immer leicht und schnell identifiziren.

Sowohl die Trans- als auch die Cis-Säure wurden aus den salzsauren Salzen mit Silberoxyd rein dargestellt.

Die reine Transsäure zeigt die Eigenthümlichkeit, dass sie in Kalilauge unlöslich ist, sie stimmt darin mit dem Betaïn, dem Ecgonin und dem Anhydroecgonin überein und wird ihr daher folgende Formel zukommen.



Während die Cis Hexahydro Ortho und para Diaethylbenzylamincarbonsäuren von Brantl und Papastavros Oele sind, ist die Cis Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure fest, aber sie unterscheidet sich von der Transsäure dadurch, dass ihre Salze leichter verschmieren und schwerer rein darzustellen sind, als die der Letzteren, während z. B. das salzsaure Salz der Transhexahydro.p.Benzylamincarbonsäure schöne derbe Crystalle darstellt, gelang es mir nicht, dasselbe Salz der Cissäure auf directem Wege analysenrein darzustellen, ebenso sind das Jod- und das Bromwasserstoffsaure Salz schmierige Körper. Die Platin- und Golddoppelsalze hingegen crystallisiren gut.

Da es mir nicht gelang das salzsaure Salz der Cissäure durch Umcrystallisiren analysenrein zu erhalten, so stellte ich nach Schotten-Baumann, die Benzoylverbindung her, welche in seidenglänzenden Nadeln schön crystallisirt, und spaltete dieselbe durch Erhitzen mit cc. Salzsäure im Rohr in Benzoesäure und das salzsaure Salz der der Cis Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure, welches nun beim langsamen Verdunsten der methylalkoholischen Lösung oder auf Zusatz von Aether in kleinen Würfeln crystallisirt.

Der Methylester des salzsauren Salzes der Cis Hexahydrobenzylamincarbonsäure wurde auf dem gewöhnlichen Weg durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten.

Durch Kochen mit Natriumamylat in amylalkoholischer Lösung ist es mir auch gelungen, die Trans in die Cis Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure umzulagern.

Wie schon oben gesagt, war es meine Absicht, die hydrirte p.Oxymethylbenzoesäure darzustellen. Ich versuchte aus dem Grunde zuerst die p.Methylolbenzoesäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung direct zu reduciren. Die Methylolbenzoesäure erhielt ich aus der ω Chlor.p.toluylsäure, welche ich aus dem Cyanbenzylchlorid nach dem Verfahren von Mellinghof herstellte[1]). Para Cyanbenzylchlorid wurde in cc. Schwefelsäure gelöst und nach längerem Stehen auf Eis gegossen und das so erhaltene ω Chlor.p.Toluylsäureamid $NH^2 OC. C^6 H^4 CH^2Cl$. durch Kochen mit cc. Salzsäure in die ω Chlor.p.Toluylsäure umgewandelt, $COOH. C^6 H^4 CH^2 Cl$.

Dittmar und Kekule[2]) kochten die ω Brom.p.Toluylsäure mit Barytwasser und erhielten so die Methylolbenzoesäure. Ich erhitzte die entsprechende gechlorte Säure mit Barytwasser, um zu der erwähnten Säure

[1]) Ber. 22. 3207.

[2]) Ann. d. Chemie und Pharmacie 162. 342.

zu gelangen, welche aus kochendem Wasser in prachtvollen Nadeln crystallisirt und von der Dittmar und Kekulé angaben, dass sie in Wasser sehr löslich ist, was ich nicht bestätigt fand. Nach meiner Beobachtung lösen 100 Gramm Wasser bei 20 Grad nur 0,36 Gramm p.Methylolbenzoesäure.

Die Methylolbenzoesäure geht beim Kochen mit concentrirten Laugen in die Dicarbonsäure des Benzylaethers über, so erhielt auch Günther[1]) diesen Ester, als er p.Cyanbenzylchlorid mit 30% Kalilauge kochte. Diese Esterbildung trat auch ein, als ich versuchte, die Methylolbenzoesäure mit Natrium in kochendem Amylalkohol zu reduciren. Ich versuchte daher über die Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure durch Austausch der Amido gegen die Hydroxylgruppe zur Hexahydro-p-methylolbenzoesäure zu gelangen. Günther[2]) hat auf die salzsaure Lösung der p.Benzylamincarbonsäure Natriumnitrit einwirken lassen, wobei er eine geringe Menge einer Substanz erhielt, welche bei 225 bis 230 Grad unter Bräunung und Schäumen zerfällt. Der Autor gibt über diese Substanz keine nähere Auskunft. Interessant ist es, dass Gabriel kürzlich gefunden hat, dass salpetrige Säure auf O. Cyanbenzylamin überhaupt nicht einwirkt.[3])

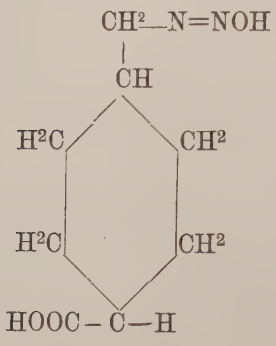
Als ich die angesäuerte Lösung des salzsauren Salzes der Trans Hexahydro p.benzylamincarbonsäure mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade erwärmte und nach dem Erkalten ausaetherte erhielt ich eine aus heissem Wasser schön krystallisierende Verbindung von der empirischen Formel $C^8H^{14}N^2O^3$.

Die Verbindung ist eine Säure, die sich in Alkalien auflöst und mit Mineralsäuren wieder unverändert ausfällt, die Liebermann'sche Reaction giebt sie nicht, also enthält sie auch keine Nitrosogruppe. Es ist bemerkenswerth, dass sich die Substanz nicht nur aus Wasser umkrystallisiren, sondern auch eine Zeit lang damit kochen lässt, ohne Veränderungen zu erleiden. Kocht man sie jedoch mit cc. Salzsäure, so geht sie in eine stickstofffreie aber chlorhaltige Säure über. Weder in saurer noch alkalischer Lösung lässt sie sich mit Aminen und Phenolen kuppeln.

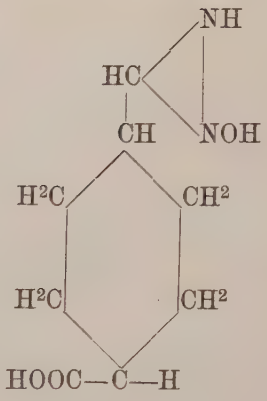
Von dieser interessanten Verbindung, welche aus der trans Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure durch Austritt eines Wasserstoff- und Eintritt eines Stickstoff- und eines Sauerstoff-Atoms entsteht, und die ziemlich hoch, nämlich bei 183°, unter Zersetzung schmilzt, stand mir leider nur eine sehr geringe Menge zrr Verfügung, die nicht aus-

[1]) Ber. 23. 1058.
[2]) Ber. 23. 1061.
[3]) Ber. 31. 2739.

reichte, ihre Constitution aufzuklären. Die Annahme, dass die Verbindung nach der Formel

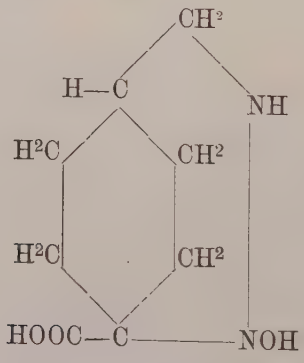


oder nach



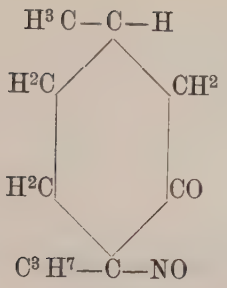
zusammengesetzt wäre, erscheint wegen ihrer Beständigkeit und ihres hohen Schmelzpunktes wenig wahrscheinlich.

Da die Cis-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure mit salpetriger Säure anders reagirt, und zu einer stickstofffreien Säure führt, darf man vielleicht vermuthen, dass die salpetrige Säure zunächst das tertiäre neben der Carboxylgruppe befindliche Wasserstoffatom angreift, und die neue Substanz etwa folgendermassen constituirt ist.



Dass der am tertiären Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoff durch die NO Gruppe substituirt werden kann, ist schon häufig beobachtet worden, so haben Baeyer und Manasse[1]) bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Menthon unter Anderem tertiäres Nitrosomenthon erhalten,

[1]) Ber. 27. 1912.



welches bei 112,5° schmilzt und die Liebermann'sche Nitrosoreaction gibt.

Behrend und König[1]) gelangten durch Oxydation von β Benzylhydroxylamin zum Bisnitrosylbenzyl, einem Repräsentanten einer neuen Klasse von Nitrosoverbindungen, zu welcher auch das von Baeyer[2]) aus d. Caron mit Amylnitrit und Acetylchlorid erhaltene Bisnitrosocaron gehört. Diese Verbindungen geben aber alle die Liebermann'sche Reaction und ist es daher ausgeschlossen, dass auch die von mir erhaltene Verbindung dieser Körperklasse zugezählt werden könnte.

Vielleicht ist meine Verbindung ein Analogon der merkwürdigen Verbindungen, welche Baeyer und Knop im Jahre 1866[3]) aus Nitrosodioxindol erhalten haben und welche sie Azodioxindol $C^8H^6N^2O^2$ und Azoxindol $C^8H^6N^2O$ nannten. Auch diese Substanzen schmelzen sehr hoch und sublimiren, was zwar meine Verbindung nicht thut, sie sind jedoch wenig untersucht und es ist auch nicht bekannt, ob sie die Liebermann'sche Reaction geben.

---

[1]) Ann. 263. 212.
[2]) Ber. 28. 641.
[3]) Ann. 140. 20.

Experimenteller Teil.

Darstellung der p.Methylolbenzoesäure.

Die Methylolbenzoesäure stellte ich aus der ω Chlortoluylsäure dar, wobei im Wesentlichen das von Mellinghoff[1]) angegebene Verfahren befolgt wurde.

In auf 200° erhitztes p.Tolunitril leitet man trocknes Chlorgas ein, bis das Gewicht des Tolunitrils um 30% zugenommen hat, saugt das in einem Trichter erkaltete Rohproduct scharf ab und wäscht die Crystalle mit etwas absolutem Alkohol.

Das ω p.Cyanbenzylchlorid wird in der achtfachen Menge cc. Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit nach 24 Stunden auf die dreifache Menge Eis gegossen, wobei sich das ω Chlor.p.Toluylsäureamid abscheidet, welches bei anderthalbstündigem Kochen mit der fünfundzwanzigfachen Menge Salzsäure in die ω Chlor.p.Toluylsäure übergeht, welche beim Erkalten auscrystallisirt.

Beim einhalbstündigen Kochen von 10 Gramm ω Chlor.p.Toluylsäure mit einer Lösung von 15,5 Gramm Barythydrat in 150 Gramm Wasser, wobei für Ersatz des verdampfenden Wassers zu sorgen ist, entsteht eine klare Lösung, aus der mit Salzsäure beim Erkalten die Hauptmenge der entstandenen p.Methylolbenzoesäure ausfällt, während sich der Rest mit Aether dem Filtrat entziehen lässt. Die Säure crystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln. (Schmp. 181°.)

Dittmar und Kekulé haben diese Säure[2]) schon dargestellt und geben an, dass sie in Wasser leicht löslich ist, was ich jedoch nicht bestätigen kann. Nach einer von mir ausgeführten Bestimmung lösen sich in 100 Gramm Wasser von 20° nur 0.36 Gramm der Säure auf. Eine cc. wässerige Lösung der Säure wurde auf 20° abgekühlt, nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Crystalle hinterliesen 24,565 Gramm der Lösung beim Verdampfen auf dem Wasserbade 0,085 Gramm Säure.

[1]) Ber. 22. 3207.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 162. 342.

Zur Indentificirung mit der Dittmar und Kekulé'schen Säure habe ich die aus der Chlortoluylsäure dargestellte p.Methylolbenzoesäure analysirt.

0,3517 Substanz geben 0.8129 CO^2 und 0,1687 H^2O.

Berechnet f. $C^8H^8O^3$	Gefunden
C. 63,15%	C. 63,04%
H. 5,26%	H. 5,33%.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf die p.Methylolbenzoesäure.

Zunächst wurden 5 Gramm Methylolbenzoesäure in 30 Gramm Amylalkohol gelöst. Diese Lösung liess ich zu 500 Gramm siedenden Amylalkohol, welcher sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befand, zutropfen und setzte nach und nach 20 Gramm Natrium hinzu. Nachdem Letzteres gelöst und das Reaktions-Gemisch etwas erkaltet war, goss ich es in die gleiche Menge Wasser. Die wässerige Lösung, welche ich durch Abheben vom Amylalkohol erhalten hatte, verdampfte ich auf dem Wasserbade bis der Geruch nach Amylalkohol verschwunden war. Jetzt wurde die Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt, und der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Dem Filtrat konnte mit Aether etwas unveränderte p.Methylolbenzoesäure (Schmp. 181°) entzogen werden. Der Niederschlag ist nicht einheitlicher Natur, sondern besteht aus zwei Säuren. Derselbe wurde mit Aether ausgezogen, wobei die eine Säure in Lösung ging. Nach dem Verdampfen des Aethers schmolz sie zwischen 140 und 147° unter Zersetzung. Die in Aether nicht lösliche Säure schmolz noch nicht bei 260°.

Zur Reinigung wurde die in den Aether gegangene Säure in kaltem Eisessig gelöst, zu dem siedenden Filtrat soviel Wasser gegeben, dass die Säure eben noch in Lösung blieb. Beim Erkalten scheidet sie sich amorph ab.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung zwischen 140 und 147°, ist löslich in Aether, kaltem Eisessig und heisser verdünnter Essigsäure; unlöslich in Wasser, Aceton, Chloroform und Benzol.

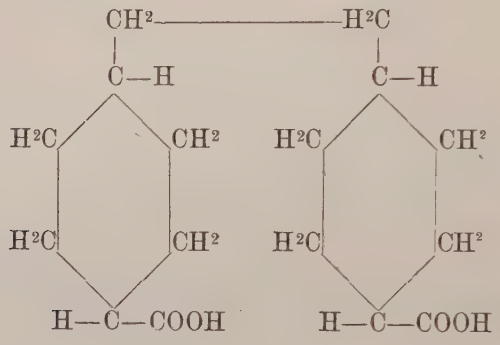
0,1935 Substanz geben 0,4809 CO^2 und 0,1656 H^2O.

Gefunden

C 67,77%
H 9,50%

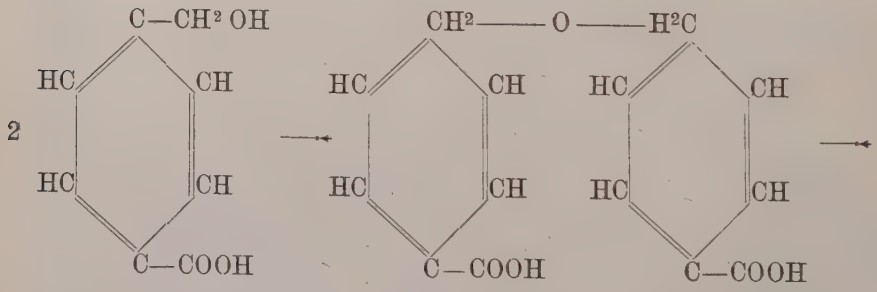
Diese Werthe nähern sich den Zahlen der perhydrirten p.Toluylsäure. Berechnet für $C^8H^{14}O^2$, C 67,60%, H 9,85%.

Diese von Markownikoff und Serebryakoff[1]) dargestellte Säure tritt in zwei Isomeren auf. Die Transsäure schmilzt bei 110°, die Cissäure ist ein Oel, demnach liegt keine dieser Säuren vor, und wird man wohl nicht irre gehn, wenn man die neue Verbindung als die Dihexahydrodibenzyldicarbonsäure der Formel



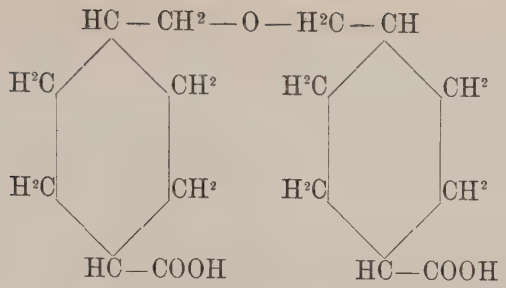
anspricht, die 68,09% Kohlenstoff und 9,22% Wasserstoff verlangt.

Die Entstehung dieser Säure aus der p.Methylolbenzoesäure würde sich in der Weise erklären, dass die Substanz zuerst Wasser abspaltet und in die Dicarbonsäure des Benzylaethers übergeht, deren Benzolkerne im Lauf der Reaction hydrirt werden, und die ausserdem noch den Sauerstoff verliert.

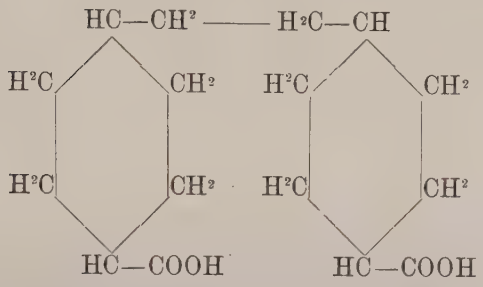


p.Methylolbenzoesäure p.Dicarbons d. Benzylaethers.

[1]) Journ. f. pract. Chem. 49. 65.



p. Dicarbons.d.hexahydrobenzylaethers.



Dihexahydrodibenzyldicarbonsäure.

Die in Aether unlösliche zweite Säure, welche noch nicht bei 260° schmilzt, wurde aus kochendem Eisessig umcrystallisirt, sie scheidet sich daraus ebenfalls amorph ab.

Die Säure ist unlöslich in Aether, Wasser, Aceton, Benzol und Chloroform. Löslich in heissem Eisessig und Alkohol.

0,13795 Substanz geben 0, 3310 CO^2 und 0,0625 H^2O.

Berechnet f. $C^8H^{14}O^3$	Berechnet f. $C^{16}H^{26}O^5$	Gefunden
C. 60,75%	C. 64,42%	C. 65,43%
H. 8,96%	H. 8,72%	H. 9,50%.

Diese Analysenzahlen stimmen ebenfalls nicht auf die Hexahydro-p.Methylolbenzoesäure, sie nähern sich jedoch den Werthen, welche die Dicarbonsäure des Hexahydrobenzyl-Aethers verlangt, und es muss dahingestellt bleiben, ob diese Substanz wirklich hier vorliegt.

Da mit Sicherheit aus diesen Resultaten hervorging, dass man durch direkte Reduktion nicht zur Hexahydro.p.Methylolbenzoesäure gelangen kann, gab ich die Versuche in dieser Richtung auf.

Darstellung des salzsauren Salzes der p.Benzylamincarbonsäure.

35 Gramm p.Cyanbenzylchlorid, dessen Bereitung ich vorhin bei der Darstellung der p.Methylolbenzoesäure schon beschrieben habe, verrieb ich nach Günther[1]) mit 45 Gramm Phtalimidkalium und erhitzte das Gemenge langsam bis 170°. Die anfangs breiige, dann steinhart gewordene Masse wird mit Wasser ausgekocht und das rohe Cyanbenzylphtalimid aus siedendem Eisessig umcrystallisirt, aus welchem es sich in Tafeln abscheidet.

Das Cyanbenzylphtalimid erhitzte ich dann unter Umrühren mit der zehnfachen Menge 30% Natronlauge, bis Lösung eingetreten war, verdünnte mit der zehnfachen Menge Wasser und säuerte mit Salzsäure an, wobei die Masse zu einem Crystallbrei erstarrt, der scharf abgesaugt und auf Thon getrocknet wird. Die entstandene Carboxy.p.Benzylphtalaminsäure ist in heissem, absoluten Alkohol löslich und crystallisirt in prachtvollen Nadeln.

10 Gramm derselben wurden mit 40 cbcm. cc. Salzsäure im Einschmelzrohr drei Stunden auf 200° erhitzt, der Rohrinhalt in heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat ausgeaethert. Die wässerige Flüssigkeit scheidet nach dem Eindampfen beim Erkalten die salzsaure p.Benzylamincarbonsäure ab, die man abfiltrirt und mit absolutem Alkohol auswäscht. Aus dem Filtrat lässt sich auf Zusatz von absolutem Alkohol noch der Rest des Reactions-Produktes isoliren. Die Ausbeute bei diesem Prozess ist zwar eine gute, jedoch hatte ich grosse Verluste, da die Röhren sehr oft den hohen Druck nicht aushielten.

Hydrirung der p.Benzylamincarbonsäure.

In einem langhalsigen Kolben, welcher mit einem Rückflusskühler verbunden ist, werden 2 Gramm Natrium in 30 Gramm Amylalkohol unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten benetzt man die Kolbenwandung mit der so erhaltenen Natriumamylatlösung und vertheilt darin durch Schütteln 3 Gramm salzsaure p.Benzylamincarbonsäure möglichst gleichmässig. Hierzu werden dann 70 Gramm Amylalkohol gegeben und bis zum Kochen erhitzt. Unter anhaltendem Bewegen des Kolbeninhaltes trägt man alsdann nach und nach 8 Gramm Natrium in kleinen Stücken ein. Sobald der Kolbeninhalt klar geworden ist, fügt man noch 20 Gramm Natrium und 200 Gramm Amylalkohol hinzu und befördert die Lösung des Natriums durch öfteres heftiges

[1]) Ber. 23. 1060.

Schütteln des Kolbeninhaltes. Die Reduction ist in kaum zwei Stunden beendigt.

Es empfiehlt sich, die Reduction möglichst schnell zu Ende zu führen und durch öfteres heftiges Schütteln des Kolbeninhaltes für rasches Auflösen des Natriums zu sorgen, weil, wie ich weiter unten zeigen werde, durch langes Kochen mit der cc. Natriumamylatlösung das salzsaure Salz der Trans Hexahydro.p.Benzylamincarbonsäure, welches sich zuerst bildet, in das Cissalz umgewandelt wird und die Ausbeute an Transsalz sonst weit gegen die an Cissalz zurücksteht.

Zur Isolirung des Reductionsproduktes lässt man den Kolbeninhalt etwas erkalten, giesst ihn dann in einen halben Liter Wasser und trennt im Scheidetrichter den Amylalkohol von der wässerigen Lösung. Ersterer wird nun mit etwas verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die Salzsäure zu der wässerigen Lösung mit der Vorsicht hinzugegeben, dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt. Die wässerige alkalische Lösung erhitzt man dann auf dem Wasserbade so lange, bis der Geruch nach Amylalkohol verschwunden ist und säuert mit Salzsäure an, wobei sich Fettsäuren, die bei dem Process entstehen, abscheiden. Nach dem Erkalten werden dieselben ausgeaethert und die saure, wässerige Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei sich Chlornatrium abscheidet. Der Rückstand wird nun mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht, vom Chlornatrium abfiltrirt und der Alkohol verdampft. Es hinterbleibt eine weiche Masse, die aus einem Gemenge der salzsauren Salze, der Trans- und Cis-Hexahydro.p.Benzylamincarbonsäure, welchem noch kleine Mengen Chlornatrium beigemengt sind, besteht, und die man im Vacuum vollständig erstarren lässt. Die festgewordene Masse wird mit kaltem Methylalkohol übergossen und die methylalkoholische Lösung abfiltrirt; den Rückstand kocht man mit Methylalkohol und filtrirt von Spuren Chlornatrium ab. Beim Erkalten scheidet sich bei längerem Stehen das salzsaure Salz der von mir Trans Hexahydro.p. Benzylamincarbonsäure genannten Verbindung in Crystallen ab, welche an den Gefässwandungen festhaften.

Die methylalkoholische Mutterlauge des Transsalzes und die Lösung des in kaltem Methylalkohol leicht löslichen Theils des Trans- und Cissäure-Gemenges versetzt man mit etwas Wasser und verdampft den Methylalkohol auf dem Wasserbade. Es empfiehlt sich nicht, den Alkohol abzudestilliren, da die Lösung heftig stösst. Nun digerirt man die wässerige Lösung mit überschüssigem, frischbereiteten Silberoxyd auf dem Wasserbade, bis eine filtrirte Probe kein Chlor

mehr enthält, wobei die Ester verseift werden, welche sich beim Eindampfen der Salzsäure enthaltenden alkoholischen Auszüge der hydrirten Säuren gebildet haben. Das Filtrat wird dann mit Salzsäure vom Silber befreit, nach dem Filtriren auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich im Vakuum über kaustischem Kali und Schwefelsäure völlig getrocknet.

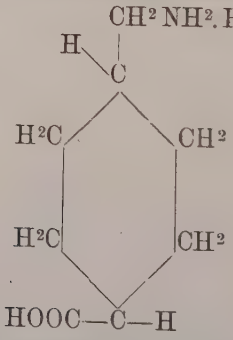
Beim Beginn meiner Arbeit vermuthete ich in dem von der alkalischen Lösung abgehobenen Amylalkohol allein die Cis-Hexahydro. p.Benzylamincarbonsäure zu finden, es zeigte sich jedoch, das sowohl das Trans- wie auch das Cissalz in demselben, wie auch in der alkalischen Lösung vorhanden war.

Ich konnte daher die mit verdünnter Salzsäure aus dem Amylalkohol erhaltene Lösung der alkalischen zusetzen, nur musste die alkalische Reaction erhalten bleiben.

Trennung der salzsauren Salze der Trans- und Cis-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure.

Die feste Masse, welche ich beim Verdunsten des vom Chlorsilber befreiten Filtrates im Vacuum erhalten habe, wird in kaltem Methylalkohol gelöst, wobei etwas salzsaures Salz der Transsäure zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim langsamen Verdunsten im Vacuum nach und nach alles Transsalz ab, das aus heissem Methylalkohol umcrystallisirt wird. Die methylalkoholische Lösung, aus welcher das Transsalz sich abgeschieden hat, wird, nachdem sie mit Wasser versetzt ist, zur Trockne verdampft, der Rückstand enthält das salzsaure Salz der Cis-Hexahydro.p.Benzylamincarbonsäure, wie ich diese Verbindung nannte.

Salzsaures Salz der Trans-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure.



Das salzsaure Salz der Trans-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure bildet würfelförmige Crystalle, es ist leicht löslich in Wasser und

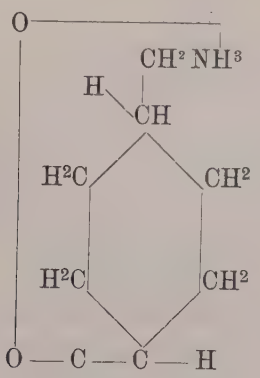
heissem Alkohol, löslich in heissem Methylalkohol, unlöslich in kaltem Methylalkohol, Aether und Chloroform; wenig löslich in kaltem Aethylalkohol. Das Salz erweicht bei 250° und zersetzt sich zwischen 260 und 268°.

0,24195 Substanz geben 0,4428 CO^2 und 0,1795 H^2O.
0,2805 „ „ 18,6 cbctm N bei 13° und 726 mm Druck.

Berechnet f. $C^8H^{16}NO^2Cl$.	Gefunden
C. 49,61%	C. 49,91%
H. 8,26%	H. 8,23%
N. 7,23%	N. 7,48%.

Trans-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure.

Das salzsaure Salz wurde in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zur Entfernung des Chlors mit frisch gefälltem Silberoxyd im Ueberschuss digerirt und dann filtrirt. Das vom Silber durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat dunstet man vollständig ein, wobei sich die wässerige Lösung der Säure unter Dunkelfärbung etwas zersetzt. Die trockne Säure wird in absolutem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Aceton versetzt, wobei sie sich in kleinen Würfeln ausscheidet, die hygroscopisch sind. Frisch bereitet erweicht die Säure und zersetzt sich unter Gasentwicklung und Schwärzung zwischen 220 und 229°. Verweilt sie einige Minuten an der Luft, so zieht sie Feuchtigkeit an und lassen sich dann Schmelzpunkte von 50°, 56° und 78° beobachten. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol. Schwer löslich in Aether, Essigaether, Chloroform und Aceton. Unlöslich in Kalilauge! Eine Thatsache, die mich veranlasst, der Säure eine Betain-ähnliche Formel zu ertheilen.



0,1291 Substanz geben 0,2884 CO^2 und 0,1104 H^2O.

Berechnet f. $C^8H^{15}NO^2$	Gefunden
C. 61,14%	C. 60.92%
H. 9,55%	H. 9,50%.

Bromwasserstoffsaures Salz.

Die reine Transsäure wird mit cc. Bromwasserstoffsäure eingedampft und im Vacuum über Aetzkali getrocknet. Auf Zusatz von Essigaether zur methylalkoholischen Lösung scheidet sich das Salz in kleinen Würfeln aus, die man aus Aceton umcrystallisirt.

Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und heissem Aceton. Schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Aether und Essigaether.

0,0954 Substanz geben 0,0650 AgBr.

Berechnet f. $C^8H^{15}NO^2Br. + 2aq.$	Gefunden
Br. 29.19%	Br. 28,99%

Jodwasserstoffsaures Salz.

Die reine Transsäure wird mit Jodwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in Wasser und kocht ihn so lange, bis etwas Perjodid, welches entstanden ist, sich zersetzt hat, dann dunstet man im Vacuum ein, da sich das Salz beim Einengen auf dem Wasserbade etwas zersetzt, wobei sich Häute abscheiden, welche in Wasser nicht löslich sind. Nach dem Umcrystallisiren aus Eisessig erhält man das jodwasserstoffsaure Salz in kleinen Würfeln, die 2 Moleküle Crystallwasser enthalten, sie erweichen bei 160°, schwärzen sich und schmelzen unter Gasentwicklung zwischen 190 und 195°.

0,1390 Substanz geben 0,1031 AgJ.

Berechnet f. $C^8H^{16}NO^2J + 2aq.$	Gefunden
J. 39,52%	J. 40,02%.

Platin-Doppelsalz.

Das salzsaure Salz der Transsäure wird in wenig Wasser gelöst, mit etwas Salzsäure angesäuert, Platinchlorid im Ueberschuss hinzugegeben und bis zur beginnenden Crystallisation eingedampft. Nach

dem Erkalten filtrirt man das ausgeschiedene Platindoppelsalz ab und crystallisirt es aus heissem Wasser um, wobei sich orangefarbene Tafeln abscheiden, welche bei 234° unter Gasentwickelung schmelzen, und schon vorher erweichen und schwarz werden.

0,1109 Substanz geben 0,0295 Pt.

Berechnet f.	Gefunden
$(C^8 H^{16} NO^2 Cl)^2 Pt Cl^4$	
Pt 26, 86%	Pt 26, 60%.

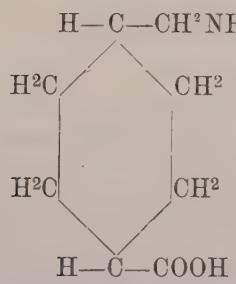
Gold-Doppelsalz.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes der Transsäure wird mit Salzsäure angesäuert und mit Goldchlorid im Ueberschuss versetzt etwas eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Golddoppelsalz ab. Nach dem Umcrystallisiren aus heissem Wasser bildet es feine gelbe Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, sie schmelzen zwischen 208 und 223° unter Zersetzung wobei sie sich nach und nach schwärzen.

0,1310 Substanz geben 0,0522 Au.

Berechnet f.	Gefunden
$Au Cl^3 . C^8 H^{16} NO^2 Cl$	
Au. 39, 60%	Au. 39, 84%.

Salzsaures Salz der Cis-Hexahydro.p.Benzylamincarbonsäure.



Der vom Transsalz abfiltrirte, in Methylalkohol leicht lösliche Theil der rohen, salzsauren Salze wurde mit Wasser verdünnt, mit Thierkohle gekocht und nach dem Filtriren auf dem Wasserbade eingedunstet. Den Methylalkohol durch Abdestilliren wieder zu gewinnen, empfiehlt sich nicht, da die methylalkoholische Lösung heftig stösst, was sich nicht vermeiden lässt, verdünnt man dagegen mit etwas Wasser, so lässt sich die Lösung eindampfen, ohne dass das höchst lästige Stossen eintritt.

Der im Vacuum auf Thon völlig getrocknete Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Man erhält so eine weiche, langsam festwerdende Masse. Ein reineres Salz erhielt ich später aus der Benzoylverbindung durch Abspaltung von Benzoesäure, ein Verfahren, welches ich weiter unten beschreiben werde. Das auf die soeben beschriebene Weise erhaltene salzsaure Salz der Cis-Hexahydro.p.Benzylamincarbonsäure schwärzt sich von 230° an immer mehr und mehr, erweicht und schmilzt unter Gasentwicklung zwischen 250 und 258°.

Platin-Doppel-Salz.

Das salzsaure Cissalz wird in wenig Wasser gelöst mit Salzsäure angesäuert, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und etwas eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in Crystallen aus, die mit wenig Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umcrystallisirt werden, wobei dicke, mattgelbe Nadeln erhalten werden, die unter Zersetzung und Schwärzung bei 260° schmelzen.

0,1041 Substanz geben 0,1024 CO^2 und 0,0478 H^2O.

Berechnet f. $(C_8H^{16}NO^2Cl)^2PtCl^4$	Gefunden
C. 26,52%	C. 26,82%
H. 4,42%	H. 5,10%.

Gold-Doppelsalz.

Wird die angesäuerte wässrige Lösung des salzsauren Cissalzes mit Goldchlorid versetzt und eingedampft, so scheiden sich beim Erkalten Crystalle ab, die sich aus der heissen wässrigen Lösung in salmiakähnlichen Gebilden absetzen. Sie erweichen bei 140°, zwischen 156 und 160° schmelzen sie und zersetzen sich hierbei unter Gasentwicklung, wobei jedoch keine Bräunung eintritt.

Cis-Hexahydro p.Benzylamincarbonsäure.

Das salzsaure Salz der Cissäure wird in Wasser gelöst und mit frischbereitetem Silberoxyd auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachzuweisen ist, dann leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in die Lösung ein, filtrirt vom Schwefelsilber ab, kocht mit Thierkohle und verdunstet das Filtrat, wobei ein Rückstand hinterbleibt, der im Vakuum völlig getrocknet wird. Derselbe wird in Sprit gelöst und nach dem Filtriren mit Aceton versetzt,

wobei die Flüssigkeit trübe wird und sich die Säure in würfelförmigen Crystallen abscheidet, die fest an der Wandung des Crystallisationsgefässes haften. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, schwerer in wasserhaltigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Aether.

Die würfelförmigen Crystalle erweichen bei 270° und schmelzen noch nicht bei 280°.

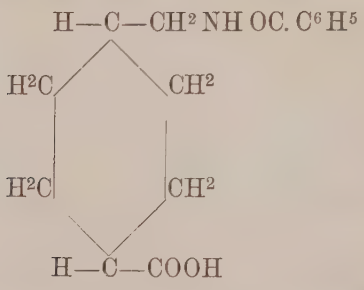
0,1006 Substanz geben 0,2246 CO^2 und 0,0888 H^2O
0,1116 „ „ 9,3 cbctm. N bei 19° und 721 mm Druck.

Berechnet f. $C^8H^{15}NO^2$	Gefunden
C. 61,14%	C. 60,89%
H. 9,55%	H. 9,80%
N. 8,91%	N. 9,07%.

Umwandlung der Trans-Hexahydro.p.Benzylamincarbonsäure in die Cis-Verbindung.

0,7 Gramm des salzsauren Salzes der Transsäure wurden mit 50 Gramm Amylalkohol in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben bis zum Sieden erhitzt und so viel Natrium eingetragen, bis sich Natriumamylat abscheidet. Der Kolbeninhalt wurde nun 12 Stunden im Sieden erhalten, dann mit Wasser versetzt und der Amylalkohol abgehoben. Die wässerige alkalische Lösung, welcher die aus dem Amylalkohol durch Ausschütteln mit etwas verdünnter Salzsäure erhaltene saure Lösung zugefügt wurde, erhitzte man dann auf dem Wasserbade so lange, bis der Geruch nach Amylalkohol verschwunden war und säuerte dann mit Salzsäure an, entfernte die entstandenen Fettsäuren durch Extraction mit Aether und dampfte die wässerige Lösung auf dem Wasserbade ein, wobei ein Rückstand hinterblieb, der im Vacuum über Aetznatron völlig getrocknet und schliesslich mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht wurde. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdampfen ein Salzgemisch, das theilweise in kaltem Methylalkohol leicht löslich ist. Der unlösliche Theil besteht aus circa 0,2 Gramm unverändertem Ausgangsmaterial und wurde zur Identificirung in das Platindoppelsalz umgewandelt, welches bei 234° unter Zersetzung schmolz. Der im Methylalkohol gelöste Antheil, ungefähr 0,4 Gramm, gab ein Platindoppelsalz, welches bei 260° unter Zersetzung schmilzt und besteht also aus dem Cissalz der Hexahydro.p.Benzylamincarbonsäure.

Cis-Hexahydro.p.benzoylbenzylamincarbonsäure.



Ein Gramm des salzsauren Salzes der Cissäure wird in 30 Gramm Wasser gelöst, zunächst 2 Gramm Kalihydrat und 1 Gramm Benzoylchlorid hinzugebracht, und nun die Masse so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist, alsdann wird mit Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Säure abgesaugt und in heissem Benzol gelöst. Die Benzoylverbindung scheidet sich beim Erkalten langsam ab, nach dem Abfiltriren wird sie mit heissem Wasser übergossen und so lange Alkohol hinzugefügt, bis Lösung erfolgt ist. Dann filtrirt man und kocht den Alkohol fort. Beim Erkalten crystallisirt die Benzoylverbindung in langen verfilzten Nadeln langsam aus, die unter Zersetzung bei 177 bis 178° schmelzen.

Die Cis-Hexahydro.p.benzoylbenzylamincarbonsäure ist leicht in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Aether und warmen Wasser löslich und unlöslich in kaltem Wasser.

0,1149 Substanz geben 0,2908 CO^2 und 0,0764 H^2O

Berechnet f. $C^{15}H^{19}O^3N$	Gefunden
C. 68,96%	C. 69,02%
H. 7,28%	H. 7,39%

Abspaltung von Benzoesäure aus der Cis-Hexahydro.p.benzoylbenzylamincarbonsäure.

0,8 Gramm der Benzoylverbindung werden im Einschmelzrohr mit 8 Gramm cc. Salzsäure 3 Stunden auf 120° erhitzt, und der Rohrinhalt nachher mit Wasser ausgespült. Nach dem Ausaethern wird die wässerige Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, wobei das salzsaure Salz der Cis-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure hinterblieb, das durch Ueberführung in das Platindoppelsalz, welches unter Zersetzung bei 260° schmolz, identificirt wurde.

Zur Reinigung wurde das rohe, salzsaure Salz mit Aceton digerirt, welches die groben Verunreinigungen aufnimmt und in Methylalkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten desselben crystallisirt das Salz in dicken Blättchen aus, welche bei 218° erweichen, und unter Zersetzung und Schwärzung bei 260° schmelzen.

Salzsaures Salz des Cis-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäuremethylesters.

Das salzsaure Salz der Cissäure wird in der zehnfachen Menge Methylalkohol gelöst, und in die Flüssigkeit trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Lösung, die sich hierbei erwärmt, wieder erkaltet ist, dann wird 1 Stunde lang unter Rückfluss gekocht, und der Methylalkokol verdampft. Der Rückstand erstarrt nun beim Verweilen im Exsiccator. Er wurde in wenig Wasser gelöst, und unter Kühlung mit festem Kaliumcarbonat zersetzt, wobei sich der freie Ester als Oel ausscheidet, welches man ausaethert. In die aetherische Lösung des Esters wird nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat gasförmige Salzäure eingeleitet, wobei das salzsaure Salz entsteht. Dasselbe wird unter Umrühren in heissem Essigaether gelöst, der die schmierigen Antheile nicht aufnimmt. Beim Erkalten crystallisirt das salzsaure Salz des Esters in undeutlichen blättchenförmigen Crystallen aus, die zwischen 195 und 210° unter Bräunung schmelzen.

0,1182 Substanz geben 7,02 cbctm. N bei 11,5° und 722 mm. Druck.

Berechnet f.	Gefunden
$C^9H^{18}NO^2Cl$	
N. 6,74%	N. 6,91%.

Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz der Trans-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure.

Ein Gramm des salzsauren Salzes des Transsäure wird in Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, gelöst, und dazu 1 Gramm Natriumnitrit gegeben. Nun erwärmt man langsam auf dem Wasserbade bis sich keine nitrosen Dämpfe mehr entwickeln. Nach dem Erkalten wird öfters ausgeaethert und der Aether freiwillig verdunstet. Der hinterbleibende weisse Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Hierbei ist darauf zu

achten, dass mit dem Erwärmen aufgehört wird, sobald sich Crystalle an der Wandung der Schaale abscheiden, da die trockne Verbindung durch die Wärme sogleich gelb wird. Beim Verdunsten im Vakuum erhält man derbe, weisse, prismatische Crystalle, die unter Zersetzung bei 183° schmelzen. Sie sind stickstoffhaltig, lösen sich in Soda auf, und werden durch Zusatz von Säure unverändert wieder ausgefällt.

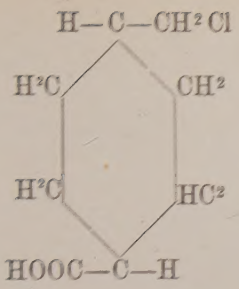
1) 0,1050 Substanz geben 0,2013 CO^2 und 0,0744 H^2O
2) 0,1993 „ „ 0,3800 „ „ 0,1304 „
3) 0,2380 „ „ 0,4556 „ „ 0,1492 „
4) 0,1274 „ „ 18,— cbctm N bei 18° und 721,5 mm Druck
5) 0,1109 „ „ 15,2 „ „ „ 19,5° „ 718 „ „
6) 0,3303 „ „ 45,2 „ „ „ 16° „ 721 „ „

Berechnet f.		Gefunden				
$C^8H^{14}N^2O^3$	1)	2)	3)	4)	5)	6)
C. 51,61%	C. 52,28%	52,00%	52,20%	—	—	—
H. 7,52%	H. 7,87%	7,28%	6,96%	—	—	—
N. 15,05%			N. 15,47%	14,82%	15,12%.	

Diese Analysen-Zahlen stimmen annähernd auf die empirische Formel $C^8H^{14}N^2O^3$. Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass die Substanz die Tendenz hat, beim Erhitzen Wasser abzuspalten, oder sich sonst zu zersetzen. Ist man nämlich beim Verdampfen der aetherischen und der wässerigen Lösung nicht vorsichtig, und erwärmt das Salz trocken, so wird es sofort gelblich gefärbt.

Zum genaueren Studium dieser interessanten Verbindung reichte leider das sehr schwer zugängliche Material nicht aus; immerhin habe ich constatirt, dass die Substanz verhältnissmässig beständig ist, denn sie hält das Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren aus, dass sie die Liebermann'sche Reaction nicht giebt, und daher keine Nitroso-Gruppe enthält, und dass sie weder mit Phenolen, noch mit Aminen in saurer oder alkalischer Lösung Farbreaction giebt.

Die Säure wurde mit cc. Salzsäure eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleiben Crystalle, die leicht in Wasser und heissem Methylalkohol, schwer in Aethylalkohol und in Aether löslich sind, und sich beim Umcrystallisiren aus Methylalkohol in Blättchen abscheiden, die Chlor enthalten, aber stickstofffrei sind. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 262°, und stellt vielleicht die ω Chlor-Hexahydro.p.Toluylsäure dar.



was sich leider mit der geringen Menge Substanz, die mir zur Disposition stand, nicht mit Sicherheit hat entscheiden lassen.

Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz der Cis-Hexahydro.p. benzylamincarbonsäure.

Ein Gramm des Cissalzes, welches ich aus der Benzoylverbindung durch Abspaltung von Benzoesäure erhalten hatte, wurde in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, und dann unter Kühlung mit einem Gramm Natriumnitrit versetzt und ausgeaethert. Hierauf wurde nochmals etwas Nitrit und Säure zugegeben, und wiederum ausgeaethert. Die Reactionsflüssigkeit versetzte ich dann zum dritten Male mit Nitrit und Säure und kochte sie schliesslich auf, bevor sie wieder ausgeaethert wurde. Die beiden zuerst erhaltenen aetherischen Auszüge hinterliessen nach dem Verdunsten eine weisse Substanz, welche in Sodalösung aufgelöst, und mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und ausgeaethert wurde. Der Aetherextract hinterlässt beim Verdunsten eine weisse, amorphe Masse, welche bei 168° erweicht und bei 180° unter Zersetzung geschmolzen ist; sie erwies sich stickstoffrei.

Die aetherische Lösung, welche ich beim Ausschütteln des aufgekochten Reactionsgemisches erhalten hatte, hinterliess beim Verdunsten eine ganz geringe Menge eines Oeles, welches nicht fest wurde, und ebenfalls stickstofffrei war.

Leider stand mir auch von diesem Körper zu wenig zur Verfügung, als dass eine nähere Untersuchung hätte stattfinden können, es liess sich nur constatiren, dass das salzsaure Salz der Cis-Hexahydro.p.benzylamincarbonsäure beim Behandeln mit Natriumnitrit, sowohl in der Kälte, als in der Wärme seinen Stickstoff verliert.